

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-005410

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

G03G 5/04

G03G 15/02

(21)Application number : 2001-188612

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 21.06.2001

(72)Inventor : TAKAGI SHINJI
SAKO SHUNKAI
TSUJI HARUYUKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE HAVING THE ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor by an injection electrification method which does not produce image defects such as fog images due to electrification failure.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor is used in an electrophotographic device equipped with an electrifying device by an injection electrification method composed of electrifying particles having 10 μm to 10 nm particle size and an elastic carrying body of electrifying particles to carry the electrifying particles, with the resistance of the particles carried by the carrying body ranging from 1012 $\Omega\cdot\text{cm}$ to 10⁻¹ $\Omega\cdot\text{cm}$ and with the amount of the particles carried ranging from 0.1 mg/cm² to 50 mg/cm². The above electrophotographic photoreceptor has such properties that the curved line representing the relation between the H value and the indent depth of the probe in the physical property test of the surface film for the photoreceptor has no inflection point and that the universal hardness HU is ≥ 200 . Moreover, the photoreceptor satisfies one of the conditions that (1) the young's modulus E ranges from 6.0 to 9.0, (2) the hardness by plastic deformation H_{plast} is ≥ 1.2 times of the HU, and (3) the work of elastic deformation We is $\geq 30\%$ of the total work Wt. The process cartridge and the electrophotographic device are equipped with the above electrophotographic photoreceptor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-5410

(P2003-5410A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
G 0 3 G 5/147	5 0 2	G 0 3 G 5/147	5 0 2 2 H 0 6 8
5/04		5/04	2 H 2 0 0
15/02	1 0 1	15/02	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-188612(P2001-188612)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成13年6月21日(2001.6.21)	(72) 発明者	高木 進司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	酒匂 春海 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	100065385 弁理士 山下 義平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 帯電不良によるカブリ画像などの画像欠陥が発生しない注入帯電方式の電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 粒径が $10\mu\text{m}\sim 10\text{nm}$ である帯電粒子と、該帯電粒子を担持する弾性の帯電粒子担持体により構成され、該担持体上に担持した粒子の抵抗が $10^{12}\sim 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ であり、該粒子の担持量が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2\sim 50\text{mg}/\text{cm}^2$ である注入帯電方式の帯電装置を有する電子写真装置において用いられる電子写真感光体において、該感光体の表面層に対する表面皮膜物性試験におけるHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつHUが200以上であり、かつ(1)Eが6.0～9.0、(2)H plastがHUに対して1.2倍以上、(3)WeがWtに対して30%以上のいずれかを満足する電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径が $10\mu\text{m}\sim 10\text{nm}$ である導電粒子を主成分とする帯電粒子と、導電性と弾性を有した表面を備え、該帯電粒子を担持する帯電粒子担持体により構成され、該帯電粒子は電子写真感光体に接触し、該電子写真感光体表面を帯電する帯電手段であり、該担持体上に担持した粒子の抵抗が $10^{12}\sim 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ であり、該粒子の担持量が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2\sim 50\text{mg}/\text{cm}^2$ である帯電装置を有する電子写真装置において用いられる電子写真感光体において、該感光体の表面層に対する一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ以下の（1）、（2）、（3）のいずれかを満足することを特徴とする電子写真感光体。

（1）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験におけるヤング率Eが、 $6.0[\text{GPa}]$ 以上、 $9.0[\text{GPa}]$ 以下である。

（2）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における塑性変形の硬さ値H_{plast}が、HUに対して1.2倍以上である。

（3）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における弾性変形の仕事量Weが、全仕事量Wtに対して30%以上である。

【請求項2】 電子写真感光体の表面層に対する一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ以下の（1）、（2）、（3）の全てを満足することを特徴とする電子写真感光体。

（1）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験におけるヤング率Eが、 $6.0[\text{GPa}]$ 以上、 $9.0[\text{GPa}]$ 以下である。

（2）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における塑性変形の硬さ値H_{plast}が、HUに対して1.2倍以上である。

（3）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における弾性変形の仕事量Weが、全仕事量Wtに対して30%以上である。

【請求項3】 電子写真感光体、弾性体で構成され、該感光体に接触配置された帯電部材、及び現像手段及びクリーニング手段より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子写真装置本体に脱着自在であるプロセスカートリッジであって、該帯電部材が、粒径が $10\mu\text{m}\sim 10\text{nm}$ である導電粒子を主成分とする帯電粒子と、導電性と弾性を有した表面を備え、該帯電粒子を担持する帯電粒子担持体により構成され、該帯電粒子は電

子写真感光体に接触し、該電子写真感光体表面を帯電する帯電手段であり、該担持体上に担持した粒子の抵抗が $10^{12}\sim 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ であり、該粒子の担持量が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2\sim 50\text{mg}/\text{cm}^2$ であるプロセスカートリッジにおいて、該感光体の表面層に対する一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ以下の（1）、（2）、（3）のいずれかを満足する感光体を用いることを特徴とするプロセスカートリッジ。

（1）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験におけるヤング率Eが、 $6.0[\text{GPa}]$ 以上、 $9.0[\text{GPa}]$ 以下である。

（2）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における塑性変形の硬さ値H_{plast}が、HUに対して1.2倍以上である。

（3）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における弾性変形の仕事量Weが、全仕事量Wtに対して30%以上である。

【請求項4】 電子写真感光体の表面層に対する一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ以下の（1）、（2）、（3）の全てを満足する電子写真感光体を用いることを特徴とするプロセスカートリッジ。

（1）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験におけるヤング率Eが、 $6.0[\text{GPa}]$ 以上、 $9.0[\text{GPa}]$ 以下である。

（2）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における塑性変形の硬さ値H_{plast}が、HUに対して1.2倍以上である。

（3）前記電子写真感光体の一定環境（ 22.5°C 、 $50\%\text{RH}$ ）での表面皮膜物性試験における弾性変形の仕事量Weが、全仕事量Wtに対して30%以上である。

【請求項5】 前記一次帯電手段に用いる帯電粒子供給手段が、帯電粒子が現像剤と共に現像手段内に蓄えられ、前記感光体上に転移し、被記録体に転写される時、一部が転写されずに感光体上に残留して帯電手段に供給される請求項3または4に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項6】 電子写真感光体、弾性体で構成され、該感光体に接触配置された帯電部材、像露光手段、現像手段及び転写手段を有する電子写真装置であって、該帯電部材が、粒径が $10\mu\text{m}\sim 10\text{nm}$ である導電粒子を主成分とする帯電粒子と、導電性と弾性を有した表面を備え、該帯電粒子を担持する帯電粒子担持体により構成さ

れ、該帯電粒子は電子写真感光体に接触し、該電子写真感光体表面を帯電する帯電手段であり、該担持体上に担持した粒子の抵抗が $10^{12} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該粒子の担持量が $0.1 \text{ mg/cm}^2 \sim 50 \text{ mg/cm}^2$ である電子写真装置において、該感光体の表面層に対する一定環境（22.5℃、50%RH）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ以下の（1）、（2）、

（3）のいずれかを満足することを特徴とする電子写真装置。

（1）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50%RH）での表面皮膜物性試験におけるヤング率Eが、6.0 [GPa]以上、9.0 [GPa]以下である。

（2）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50%RH）での表面皮膜物性試験における塑性変形の硬さ値H_{plast}が、HUに対して1.2倍以上である。

（3）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50%RH）での表面皮膜物性試験における弾性変形の仕事量Weが、全仕事量Wtに対して30%以上である。

【請求項7】 電子写真感光体の表面層に対する一定環境（22.5℃、50%RH）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ以下の（1）、（2）、（3）の全てを満足することを特徴とする電子写真装置。

（1）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50%RH）での表面皮膜物性試験におけるヤング率Eが、6.0 [GPa]以上、9.0 [GPa]以下である。

（2）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50%RH）での表面皮膜物性試験における塑性変形の硬さ値H_{plast}が、HUに対して1.2倍以上である。

（3）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50%RH）での表面皮膜物性試験における弾性変形の仕事量Weが、全仕事量Wtに対して30%以上である。

【請求項8】 前記一次帯電手段に用いる帯電粒子供給手段が、帯電粒子が現像剤と共に現像手段内に蓄えられ、前記感光体上に転移し、被記録体に転写される時、一部が転写されずに感光体上に残留して帯電手段に供給される請求項6または7に記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、注入帯電プロセスに用いる電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真装置の帯電手段として、コロナ帯電器が広く利用されていた。コロナ帯電器は非

接触型の帯電装置であり、例えば、ワイヤ電極などの放電電極と該放電電極を囲むシールド電極を備え、放電開口部を被帯電体である像担持体に対向させて非接触に配置し、放電電極とシールド電極に高圧を印加することにより生じる放電電流に像担持体をさらすことで、像担持体面を所定の電位に帯電するものである。

【0003】 それに対し、近年、コロナ帯電器に比べて低オゾンや低電力などの利点があることから、被帯電体に電圧を印加した帯電部材を当接させて被帯電体を帯電する接触方式の帯電装置（接触帯電装置）が実用化されている。

【0004】 接触帯電装置は、像担持体である被帯電体に、ローラ型（帯電ローラ）、ファブラス型、磁気ブラシ型及びブレード型などの導電性の帯電部材を接触させ、この帯電部材に所定の帯電バイアスを印加して、被帯電体を所定の電位に帯電させるものである。

【0005】 また、接触帯電の帯電機構には、（1）放電帯電機構と（2）直接注入帯電機構の2種類の帯電機構が混在する。

【0006】 例えば、接触帯電部材として導電ローラ（帯電ローラ）を用いたローラ帯電方式は帯電の安定性という点で好ましく、広く用いられているが、このローラ帯電ではその帯電機構は放電帯電機構が支配的である。

【0007】 放電帯電系は接触帯電部材と被帯電体に一定の放電しきい値を有するため、帯電電位より大きな電圧を接触帯電部材に印加する必要がある。また、コロナ帯電器に比べれば発生量は格段に少ないが、放電生成物を生じることが避けられないため、オゾンなど活性イオンによる弊害は避けられない。

【0008】 そこで、接触帯電部材から被帯電体へ電荷が直接注入されることで、被帯電体表面を帯電する直接注入帯電方式が、特願平04-158128号や特開平06-003921号などで提案されている。

【0009】 これによると、中抵抗の接触帯電部材が被帯電体表面に接触して、放電現象を介さずに、つまり放電機構を基本的に用いないで、被帯電体表面に直接電荷注入を行うものである。よって、接触帯電部材への印加電圧が放電しきい値以下であっても、被帯電体を印加電圧相当の電位に帯電することができる。この直接注入帯電機構はイオンの発生を伴わないため放電生成による弊害は生じない。

【0010】 この注入帯電方式のうちで、帯電ローラやファブラスなどの簡易でローコストな帯電部材により、帯電均一性に優れかつ長期にわたり安定した帯電を実現する手段として、以下のような帯電手段・装置が挙げられる。粒径が $10 \mu\text{m} \sim 10 \text{ nm}$ である導電粒子を主成分とする帯電粒子と、導電性と弾性を有した表面を備え、該帯電粒子を担持する帯電粒子担持体により構成され、該帯電粒子は電子写真感光体に接触し、該電子写

真感光体表面を帯電する帯電手段であり、該担持体上に担持した粒子の抵抗が $10^{12} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該粒子の担持量が $0.1 \text{ mg/cm}^2 \sim 50 \text{ mg/cm}^2$ である。これにより、直接帯電において十分な接触性を得られ、均一な帯電が可能となる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような、帯電部材と感光体との接触面に導電粒子が介在する注入帯電の系においては、導電粒子と感光体の摺擦によって感光体に傷が発生し、その部分において帯電不良が生じ、そこからカブリ画像などの画像欠陥が発生する、という問題があった。

【0012】本発明の目的は、注入帯電方式を用いた場合に、導電粒子によって感光体に発生する傷を抑制することによって、帯電不良によるカブリ画像などの画像欠陥が発生しない電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、粒径が $10 \mu\text{m} \sim 10 \text{ nm}$ である導電粒子を主成分とする帯電粒子と、導電性と弾性を有した表面を備え、該帯電粒子を担持する帯電粒子担持体により構成され、該帯電粒子は電子写真感光体に接触し、該電子写真感光体表面を帯電する帯電手段であり、該担持体上に担持した粒子の抵抗が $10^{12} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、該粒子の担持量が $0.1 \text{ mg/cm}^2 \sim 50 \text{ mg/cm}^2$ である帯電装置を有する電子写真装置において用いられる電子写真感光体において、該感光体の表面層に対する一定環境（22.5℃、50％RH）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ以下の（1）、（2）、（3）の全てを満足することを特徴とする電子写真感光体である。

【0014】（1）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50％RH）での表面皮膜物性試験におけるヤング率Eが、6.0 [GPa]以上、9.0 [GPa]以下である。

【0015】（2）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50％RH）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ以下の（1）、（2）、（3）の全てを満足することを特徴とする電子写真感光体である。

(1) HU…ユニバーサル硬さ [N/mm ²]	224.9
(2) Wt…全仕事量 [nJ]	48.73
(3) We…弾性変形の仕事量 [nJ]	20.43 41.92%
(4) Wr…塑性変形の仕事量 [nJ]	28.30 58.08%
(5) $E/(1-\nu^2) \cong E$ …ヤング率 [GPa]	$\nu (<<1)$ …ポアソン比 5.87±0.15
(6) H _{plast} …塑性変形の硬さ値 [N/mm ²]	370±5
(7) hr'…曲線BCの接線とx軸との交点 [μm]	2.262±0.015

【0022】点Aが測定開始点である。A→Bが圧子の押し込みに対応する曲線である。点Bは最大設定押し込み深さに到達したときの点であり、点Bでの荷重を、そ

* 2. 5℃、50％RH）での表面皮膜物性試験における塑性変形の硬さ値H_{plast}が、HUに対して1.2倍以上である。

【0016】（3）前記電子写真感光体の一定環境（22.5℃、50％RH）での表面皮膜物性試験における弾性変形の仕事量Weが、全仕事量Wtに対して30％以上である。

【0017】また、本発明は、電子写真感光体の表面層に対する一定環境（22.5℃、50％RH）での表面皮膜物性試験における硬さHと圧子の押し込み深さとの関係を示す曲線が変曲点を持たず、かつユニバーサル硬さ値HUが200以上であり、かつ上記の（1）、（2）、（3）の全てを満足することを特徴とする電子写真感光体。

【0018】また、本発明は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の表面皮膜物性試験は、ドイツ・フィッシャー社製硬度計フィッシャースコープH100を用いて行った（図5参照）。当試験は、薄膜、硬化皮膜や有機皮膜などの硬度の解析が可能であり、サンプルの作成時においては、下地の影響を受けないよう約10μmの膜厚に成膜した。よって、下地はガラスプレート、アルミニウム板やアルミニウムシリンダーなどで特に限定されるものではない。硬化条件などは、感光体作製の時と全く同様にした。測定においては、形状が四角錐で対面角度が136°に規定されているダイヤモンド圧子7を使用し、設定荷重を段階的にかけて皮膜に押し込んでいったときの、荷重をかけた状態での押し込み深さを電氣的に検出して読み取り、硬さ値Hは試験荷重をその試験荷重で生じた圧痕の表面積で除した比率で表示される。また、ユニバーサル硬さ値HUは設定最大押し込み深さでの硬さ値で表される。図5中、5は表面層のみ成膜されたアルミニウムシリンダー、6は感光体置き台、8は移動式テーブル、9は顕微鏡位置である。

【0020】上記硬度計を用いて表面皮膜物性試験を行った結果の一例を示すグラフを図1に示す。本発明における各物性の単位も合わせて示す。

【0021】

のとき生じた圧痕の表面積で除した値がユニバーサル硬さ値HUである。B→Cの曲線が、圧子を押し込んだ後の「戻り」に対応する曲線である。即ち、この曲線は測

定サンプルの弾性分に対応する。曲線BCにおいて、最大荷重の95%、60%に対応する2点を通る直線を引くと、経験的にその傾きがヤング率Eとなる。また、その直線とx軸との交点を $h r'$ とすると、塑性変形の硬さ値 H_{plast} は、押し込み深さ $h r'$ での硬さ値で求められる。また、測定における弾性変形の仕事量 W_e はC-B-D-Cの囲む面積で表され、塑性変形の仕事量 W_r はA-B-C-Aの囲む面積で表される。全仕事量 W_t は $W_e + W_r$ で、A-B-D-Aの囲む面積で表される。

【0023】電子写真感光体の表面層において、ユニバーサル硬さ値HUが200を下回るようであれば、帯電促進粒子によって感光体に傷が付き易くなる。

【0024】樹脂の弾性が不足する場合、帯電促進粒子が感光体に押し付けられた際に感光体の表面が割れるといった現象が生じる。これは即ち、表面皮膜物性試験における硬さ値Hと押し込み深さhとの関係を示す曲線が、図2に示されるように、表面が割れるときの押し込み深さhで硬度の急激な変化を示す変曲点Pを持つことを意味する。このように表面が割れることが、深傷につ

ながるものと考えられる。

【0025】また、感光体表面層において、ヤング率Eが6.0を下回るようであれば、帯電促進粒子の押し付けによって傷が付き易く、ヤング率Eが9.0を大幅に上回る樹脂を用いた場合、樹脂の弾性不足により上記と同様に表面が割れ、深傷が発生する。

【0026】塑性変形、即ち傷付きの硬さ値である H_{plast} は、前述のようにHUの値と相関があり、HUに対する H_{plast} の比率が大きいかほど弾性分が大きいことになる。そして上記と同様に、 H_{plast} 値がHUの1.2

30 倍未満の樹脂を用いると、樹脂の弾性不足になる。

【0027】弾性変形の仕事量 W_e が、全仕事量 W_t ($=W_e + W_r$) に対して30%未満である場合、即ち $W_e / (W_e + W_r) \times 100 < 30\%$

のときも、樹脂の弾性分不足による深傷に発展する。

【0028】次に、感光層について説明する。

【0029】本発明の電子写真感光体の感光層は、単層または積層構造を有する。積層構造の場合、光キャリアを生成する電荷発生層と、キャリアが移動する電荷輸送層とが積層される。表面層を形成するのは電荷発生層または電荷輸送層どちらの場合もある。しかしながら、本発明の注入帯電プロセスにおいては、帯電性を成立させるために最表面に注入層を設けることが好ましい。

【0030】単層感光層の膜厚は5~100 μm であることが好ましく、10~60 μm であることがより好ましい。電荷発生材料及び電荷輸送材料の含有量は20~80質量%であることが好ましく、30~70質量%であることがより好ましい。積層感光体においては、電荷発生層の膜厚は0.001~6 μm であることが好ましく、0.01~2 μm であることがより好ましい。電荷

発生材料の含有量は10~100質量%であることが好ましく、40~100質量%であることがより好ましい。電荷輸送層の膜厚は5~100 μm であることが好ましく、10~60 μm であることがより好ましい。電荷輸送材料の含有量は20~80質量%であることが好ましく、30~70質量%であることがより好ましい。

【0031】本発明に用いられる電荷発生材料としては、フタロシアニン顔料、多環キノン顔料、アゾ顔料、ベリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム塩染料、スクアリリウム染料、シアニン染料、ビリリウム染料、チオビリリウム染料、キサンテン色素、キノンイミン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素、セレン、セレンーテルル、アモルファスシリコン、硫化カドミウム及び酸化亜鉛などが挙げられる。

【0032】電荷発生層用塗料に用いる溶剤は、使用する樹脂や電荷発生材料の溶解性や分散安定性から選択されるが、有機溶剤としてはアルコール類、スルホキシド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素類及び芳香族化合物などを用いることができる。

【0033】電荷発生層は、前記の電荷発生材料を質量基準で0.3~4倍量の結着性樹脂、及び溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター及びローミルなどの方法でよく分散し、塗布し、乾燥して形成される。

【0034】本発明に用いられる電荷輸送材料としては、ビレン化合物、カルバゾール化合物、ヒドラゾン化合物、N、N-ジアルキルアニリン化合物、ジフェニルアミン化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルメタン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物及びビスチルベン化合物などが挙げられる。

【0035】電荷輸送層は一般的には前記の電荷輸送材料と結着性樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送材料と結着性樹脂との混合割合は質量基準で2:1~1:2程度であることが好ましい。溶剤としてはクロロベンゼン、クロロホルム及び四塩化炭素などの塩素系炭化水素類などが用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば浸漬コーティング法及びスプレーコーティング法などのコーティング法を用いることができ、乾燥は10℃~200℃、好ましくは20℃~150℃の範囲の温度で、5分~5時間、好ましくは10分~2時間で送風乾燥または静止乾燥下で行うことができる。

【0036】電荷輸送層を形成するのに用いられる結着性樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂及び不飽和樹脂などから選ばれる樹脂が好ましい。電荷輸送層の膜厚は、5~40 μm であることが好ましく、10~30 μm であることがより好ましい。

【0037】また、前述したように、本発明においては、単層及び積層いずれの場合においても、最表面に注入層（保護層）を設けることが好ましい。そのときは、保護層（表面層）に対して表面皮膜物性試験を行う。保護層の膜厚は1～20 μmであることが好ましく、1～10 μmであることがより好ましい。保護層には前述した電荷発生材料、電荷輸送材料や、金属及びその酸化物、窒化物、塩、合金、更にはカーボンなどの導電材料などを含有してもよい。保護層に用いられる結着性樹脂としては、アクリル樹脂、キシレン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アルキド樹脂及びブチラール樹脂などが挙げられる。

【0038】本発明の電子写真感光体に用いられる導電性支持体は、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、スズ、アンチモン、インジウム、鉛、亜鉛、金及び銀などの金属や合金、あるいはそれらの酸化物やカーボン、導電性樹脂などが使用可能である。形状は円筒形、ベルト状やシート状のものがある。また、前記導電性材料は、成形加工される場合もあるが、塗料として塗布したり、蒸着してもよい。

【0039】また、導電性支持体と電荷発生層の間に、結着層、更には干渉縞防止などを目的とする下引層を設けてもよい。

【0040】結着層は感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、また感光層の電氣的破壊に対する保護などのために形成される。結着層にはカゼイン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド、変性ポリアミド、ポリウレタン及びゼラチンなどによって形成できる。結着層の膜厚は、5 μm以下であることが好ましく、0.2～3 μmであることがより好ましい。

【0041】本発明においては、弾性体で構成され、感光体に接触配置された帯電部材が、感光体面に対して周速差を持ち、かつ少なくとも帯電部材と感光体の接触部に導電粒子が担持され、かつ帯電部材に電圧を印加することにより感光体を注入帯電している。

【0042】図3及び4は、導電粒子を帯電部材と感光体との接触部に供給する手段であるが、その方法はこれらに限定されるものではない。図3及び4中の1は感光体、2は該感光体に接触させて配置した接触帯電部材、3は導電粒子、4は導電粒子供給手段である。S1は電源である。帯電ローラ2は芯金2a上にゴムあるいは発泡体の中抵抗層2bを形成することにより作製される。

中抵抗層2bは樹脂（例えばウレタン）、導電性粒子 *

（例えばカーボンブラック）、硫化剤及び発泡剤などにより処方され、芯金2aの上にローラ状に形成した。その後必要に応じて表面を研磨してもよい。被帯電体として電子写真感光体を用いた場合、十分な帯電性と耐リーク性を得るには10⁴～10⁷Ωの抵抗が望ましい。帯電ローラの材質としては、弾性発泡体に限定されるものではなく、弾性体の材料として、EPDM、ウレタン、NBR、シリコーンゴムやIRなどに抵抗調整のためにカーボンブラックや金属酸化物などの導電性物質を分散したゴム材料や、またこれらを発泡させたものが挙げられる。また、特に導電性物質を分散せずに、イオン導電性の材料を用いて抵抗調整をすることも可能である。

【0043】後述の実施例における帯電部材と感光体とのニップ部に介在する導電粒子は、帯電補助を目的とした帯電促進粒子である。以下、帯電促進粒子とする。本発明においては、帯電促進粒子の比抵抗が10⁴Ω・cm、平均粒径3 μmの導電性酸化亜鉛粒子3を用いた。粒子の材料としては、他の金属酸化物などの導電性無機粒子や有機物との混合物など各種導電粒子が使用可能である。ここで、粒子抵抗は粒子を介した電荷の授受を行うため比抵抗としては10¹⁰Ω・cm以下が好ましい。また、粒径は良好な帯電均一性を得るために50 μm以下であることが好ましく、画像露光時に粒子による光散乱を防止するためにもその粒径は構成画素サイズ以下であることが好ましい。粒径の下限値は、粒子が安定して得られるものとして10 nmが限界である。また、感光体の帯電に用いる場合に潜像露光時に妨げにならないよう、無色あるいは白色に近い粒子が適切である。更に、カラー記録を行う場合、帯電促進粒子が感光体上から記録紙に転写した場合を考えると、無色、あるいは白色に近いものが望ましい。

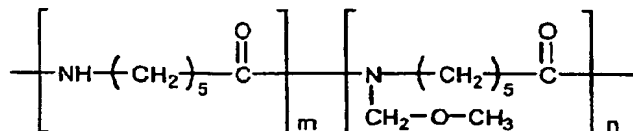
【0044】

【実施例】次に、本発明の具体例を以下に示す。

【0045】【実施例1】導電性酸化チタン（酸化錫コート、平均一次粒径0.4 μm）10質量部、フェノール樹脂前駆体（レゾール型）10質量部、メタノール10質量部、及びブタノール10質量部をサンドミル分散した後に、外径29.92 mm、長さ357.5 mmのアルミニウムシリンダーに浸漬コーティング法により塗布し、140℃で硬化した後、体積抵抗5×10⁹Ω・cm、膜厚が20 μmの導電層を設けた。次に、下記メトキシメチル化ナイロン（メトキシメチル化度約30%）10質量部

【0046】

【化1】



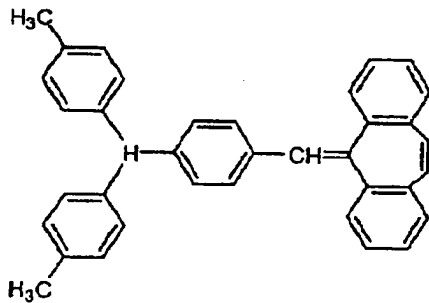
及びイソプロパノール150質量部を混合溶解した後、前記導電層上に浸漬コーティング法により塗布して、膜厚が1 μ mの下引層（結着層）を設けた。

【0047】次に、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン（TiOPc）4質量部とポリビニルブチラール（商品名：エスレックBM2、積水化学（株）製）2質量部及びシクロヘキサノン60質量部を $\phi 1$ mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した後、エチルアセテート100質量部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。これを浸漬コーティング法により塗布して、膜厚が0.3 μ mの電荷発生層を設けた。

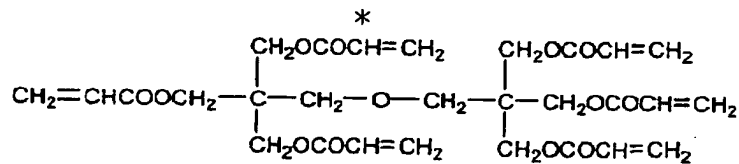
【0048】次に、下記トリフェニルアミン10質量部、

【0049】

【化2】

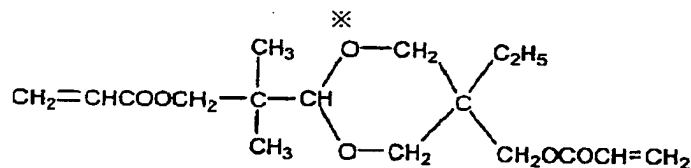


20



そして下記の2官能アクリルモノマー5質量部、
【0052】

※【化4】



分散前の平均粒径が400Åの酸化錫微粒子50質量部、ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粉末（平均粒径0.18 μ m）20質量部、光重合開始剤として2-メチルチオキサゾン18質量部及びエタノール150質量部をサンドミルにて66時間分散を行った。

【0053】ここで、官能数とは、各バインダーが持つ下記構造式で示される官能基の数を意味する。

【0054】

【化5】



*ポリカーボネート樹脂（ビスフェノールZ、分子量4000）10質量部、モノクロロベンゼン50質量部及びジクロロメタン15質量部を攪拌混合した後、前記電荷発生層上に浸漬コーティング法により塗布して、膜厚が17 μ mの電荷輸送層を設けた。

【0050】次に、下記の6官能アクリル系モノマー20質量部、

【0051】

【化3】

この調合液を用いて、先の電荷輸送層上に浸漬コーティング法により塗布法により膜を形成し、高圧水銀灯にて800mW/cm²の光強度で、30秒間光硬化を行い、その後120℃で100分熱風乾燥して表面層を設けた。この時、得られた表面層の膜厚は4 μ mであった。このようにして感光体Aを作製した。これとは別に、外径29.92mm、長さ357.5mmのアルミニウムシリンダー上に12 μ mの表面層を設けたシリンダーA'を作製した。表面皮膜物性試験での圧子の押し込み深さ1 μ mの10倍以上の厚さの層を設けることに

より、測定時の下地の影響を除外することができる。

【0055】このように作製したシリンダーA'について、表面皮膜物性試験（フィッシャーインストルメンツ製、フィッシャースコープH100V）で表面皮膜物性試験を行い、表面層のユニバーサル硬度HU、ヤング率E、塑性変形の硬さHplast、弾性変形の仕事量Weと全仕事量Wtをそれぞれ求めた。

【0056】このときの測定条件は、最大押し込み深さ1μm、深さ方向測定点は60点とし、一定環境（室温22.5℃、湿度50%RH）で測定を行った。

【0057】その結果ユニバーサル硬度HUは250[N/mm²]、ヤング率Eは8.3、塑性変形の硬さ値Hplastは350、弾性変形の仕事量Weは、Wtの35%であった。

【0058】画像評価は、キヤノン（株）製複写機GP-55を以下のように注入帯電用に改造して用いた。注入帯電を行うために、図4に示すような、弾性体である帯電用ローラと図中3に示す導電粒子を用い、この帯電用ローラは芯金上にゴムの中抵抗層を形成することにより作製した。中抵抗層は、ウレタン樹脂、導電性粒子（カーボンブラック）、硫化剤及び発泡剤などにより処方され、芯金の上にローラ状に成形した後、表面を研磨して直径12mm、長手長さ250mmの弾性導電ローラを作製した。このローラの抵抗を測定したところ100kΩであった。ローラの芯金の総圧9.8N（1kg）の荷重がかかるように感光体に圧着した状態で、芯金と導電性支持体に100Vを印加することで計測した。本例では、この帯電ローラ2の帯電接触幅は3mmであった。この帯電ローラを帯電接触部において帯電ローラ表面と感光体表面とが互いに逆方向に移動するようにおよそ80rpmで矢印の時計方向に回転駆動させた。即ち、接触帯電部材としての帯電ローラ2の表面は、被帯電体としての感光体1の面に対して速度差を持たせるようにした。

【0059】導電粒子3は、帯電促進を目的とした帯電促進粒子であり、本例では比抵抗10⁸Ω・cm、二次凝集体を含めた平均粒径が3μmの導電性酸化亜鉛粒子を用いた。

【0060】【実施例2】上記式（4）で示した6官能アクリル系モノマーを15質量部、式（5）で示した2官能アクリル系モノマーを5質量部にした以外は実施例1と同様にして感光体B、シリンダーB'を作製し、画像評価した。表面皮膜物性試験による試験結果は、HUが230、Eは8.0、Hplastは385、WeはWtの42%であった。

【0061】【実施例3】上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粉末を15質量部にした以外は、実施例1と同様にして感光体C、シリンダーC'を作製し、画像評価した。表面皮膜物性試験による結果は、HUが275、Eは8.3、Hplastは400、WeはWtの35

%であった。

【0062】【実施例4】上記高圧水銀灯での光硬化のときの条件を、光量700mW/cm²、時間25秒にした以外は、実施例1と同様にして感光体D、シリンダーD'を作製し、画像評価した。表面皮膜物性試験による結果は、HUが230、Eは8.2、Hplastは310、WeはWtの34%であった。

【0063】【実施例5】上記熱風乾燥温度を100℃にした以外は、実施例1と同様にして感光体E、シリンダーE'を作製し、画像評価した。表面皮膜物性試験による試験結果は、HUが245、Eは8.3、Hplastは348、WeはWtの36%であった。

【0064】【実施例6】上記酸化亜鉛微粒子の粒径を10μmにし、感光体Aを用いて実施例1と同様に画像評価を行った。

【0065】【実施例7】上記式（4）で示した6官能アクリルモノマーを22.5質量部、式（5）で示した2官能アクリルモノマーを2.5質量部にする以外は、実施例1と同様にして、感光体F、シリンダーF'を作製し、画像評価を行った。表面皮膜物性試験による結果、HUが283、Eは9.1、Hplastは335、WeはWtの31%であった。

【0066】【実施例8】上記ポリテトラフルオロエチレン樹脂微粉末を10質量部にする以外は、実施例1と同様にして感光体G、シリンダーG'を作製し、画像評価した。表面皮膜物性試験による結果は、HUが275、Eは9.1、Hplastは400、WeはWtの29%であった。

【0067】【実施例9】上記熱風乾燥温度を90℃にした以外は、実施例1と同様にして感光体H、シリンダーH'を作製し、画像評価した。表面皮膜物性試験による試験結果は、HUが245、Eは8.3、Hplastは293、WeはWtの29%であった。

【0068】【比較例1】上記注入帯電器をコロナ帯電器に変更し、耐刷試験が可能のように複写機を改造して、感光体、シリンダーはそれぞれA、A'を使用して耐刷試験、画像評価を行った。

【0069】【比較例2】上記式（4）で示した6官能アクリルモノマーを25質量部、式（5）で示した2官能アクリルモノマーを0にする以外は、実施例1と同様にして、感光体I、シリンダーI'を作製し、画像評価を行った。表面皮膜物性試験による結果、硬さHと圧子の押し込み深さhの関係を示す曲線が変曲点を持ち、HUが295、Eは9.6、Hplastは328、WeはWtの28%であった。

【0070】【比較例3】上記式（4）で示した6官能アクリルモノマーを22.5質量部、式（5）で示した2官能アクリルモノマーを2.5質量部にする以外は、実施例1と同様にして、感光体J、シリンダーJ'を作製し、画像評価を行った。表面皮膜物性試験による結

果、HUが283、Eは9.1、H plastは335、WeはWtの28%であった。

【0071】【比較例4】上記式(4)で示した6官能アクリルモノマーを0、式(5)で示した2官能アクリルモノマーを25質量部にする以外は、実施例1と同様にして、感光体K、シリンダーK'を作製し、画像評価を行った。表面皮膜物性試験による結果、HUが190、Eは7.1、H plastは520、WeはWtの51%であった。

【0072】【比較例5】上記高圧水銀灯での光硬化のときの条件を、光量100mW/cm²、時間を10秒にした以外は、実施例1と同様にして感光体L、L'を作製し、画像評価を行った。表面皮膜物性試験による結果、表面層の光硬化不良によって、HUが150であった。

【0073】【比較例6】実施例1において、帯電部材と感光体の接触部に介在する帯電促進粒子の酸化亜鉛微粒子を用いずに、感光体Aを用いて同様に画像評価を行った。

【0074】【比較例7】実施例1において、帯電部材の回転をフリーにして感光体の回転に従動するように *

*し、感光体Aを用いて同様に画像評価を行った。

【0075】これらの感光体A~Lを、実施例1で記載したように、注入帯電用に改造したキヤノン(株)製複写機GP-55に組み込んで、22.5℃、50%RHの一定環境の下で10K枚の複写耐刷試験を行い、感光体上の傷、耐刷試験後の画像を検討、評価した。複写耐刷試験結果は表1に示した通りである。表1における表面皮膜物性試験の結果基準は以下の通りである。

【0076】○…表面皮膜物性試験において、HU≥200かつ硬さH-押し込み深さh曲線が変曲点を持たず、かつ、6.0≤E≤9.0、H plast≥1.2×HU、We/Wt≥0.3を全て達成する。

【0077】△…表面皮膜物性試験において、HU≥200かつ硬さH-押し込み深さh曲線が変曲点を持たず、かつ、6.0≤E≤9.0またはH plast≥1.2×HUまたはWe/Wt≥0.3のいずれかを達成する。

【0078】×…上記条件を達成しない。

【0079】

【表1】

表1

	感光体	表面皮膜物性試験結果	画 像
実施例1	A	○	良好
実施例2	B	○	良好
実施例3	C	○	良好
実施例4	D	○	良好
実施例5	E	○	良好
実施例6	A	○	わずかな画像欠陥
実施例7	F	○	わずかな画像欠陥
実施例8	G	○	わずかな画像欠陥
実施例9	H	○	わずかな画像欠陥
比較例1	A	○	画像流れ (帯電生成物による画像流れ)
比較例2	I	×	画像欠陥
比較例3	J	×	画像欠陥
比較例4	K	×	画像欠陥
比較例5	L	×	画像欠陥
比較例6	A	○	画像欠陥 (帯電不良によるカブリ)
比較例7	A	○	画像欠陥 (帯電不良によるカブリ)

【0080】

50 【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

注入帯電方式を用いた場合に、導電粒子によって感光体に発生する傷を抑制することによって、帯電不良によるカブリ画像などの画像欠陥が発生しない電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を可能にした。

【図面の簡単な説明】

【図1】表面皮膜物性試験の結果を示すグラフ。

【図2】表面皮膜物性試験における押し込み深さ h と硬さ H との関係を示し、変曲点 P が発生している場合のグラフ。

【図3】本発明に用いる接触帯電部材の構成図。

【図4】本発明に用いる接触帯電部材の構成図。

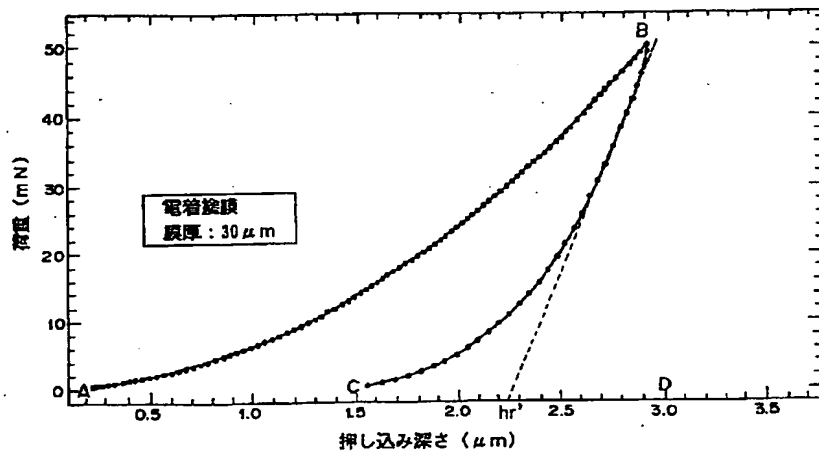
*

*【図5】表面皮膜物性試験の測定方法を示す図。

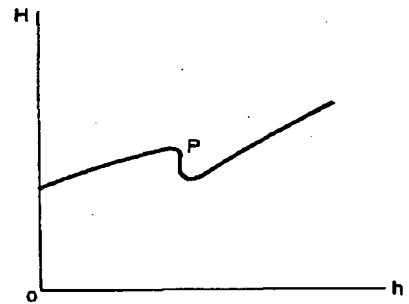
【符号の説明】

- 1 感光体（像担持体、被帯電体）
- 2 帯電ローラ（接触帯電部材）
- 3 帯電促進粒子（導電粒子）
- 4 規制ブレード（粒子供給手段）
- 5 表面層のみ成膜されたアルミニウムシリンダー
- 6 感光体置き台
- 7 圧子
- 10 移動式テーブル
- 9 顕微鏡位置

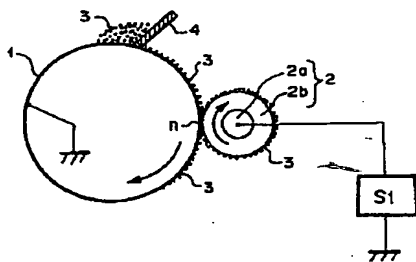
【図1】



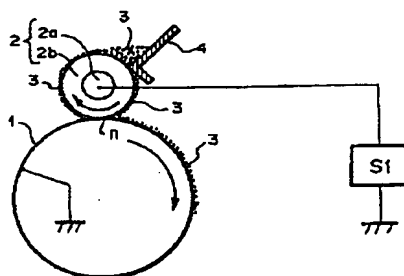
【図2】



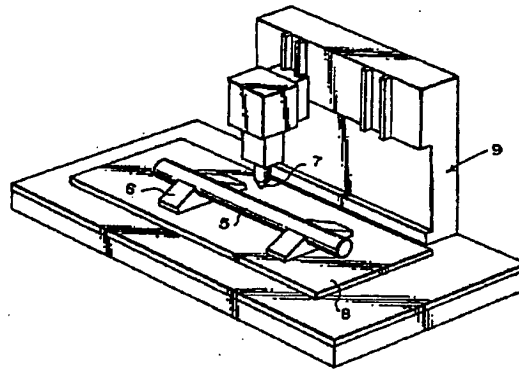
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 辻 晴之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA08
2H200 GA23 GA44 HA02 HB12 HB17
LA12